

Catalisadores de níquel suportados em CeO₂ e ZrO₂ para a produção de hidrogênio sustentável a partir da reforma a vapor de etanol

Thiago M. Rossi¹, Robinson L. Manfro¹, Mariana M. V. M. Souza^{1*}

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bloco E, Sala 206, 21941-909 Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

*mmattos@eq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os suportes ZrO₂, CeO₂ e CeO₂-ZrO₂ foram sintetizados por coprecipitação e os catalisadores por impregnação úmida, e calcinados a 600 °C. O NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou o maior valor de área específica (57 m² g⁻¹), basicidade (224 μmol CO₂ g⁻¹) e grau de redução (94%), onde, de acordo com o TPR, a redução deve ser realizada em 600 °C. Todas as reações foram realizadas com GHSV de 100000 h⁻¹ e 50 mg de catalisador. Os testes de temperatura foram feitos a 400, 500 e 600 °C por 2 h e mostraram que a reação de reforma é favorecida em 600 °C, com conversões próximas de 100%. Os testes de estabilidade foram realizados a 500 °C por 30 h. O catalisador NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou melhor desempenho nas primeiras horas de reação, com conversão global de 97% e rendimento em H₂ de 71%. Por outro lado, os três catalisadores apresentam drástica redução, tanto da conversão quanto do rendimento, ao longo das 30 h.

Palavras-chave: reforma a vapor, etanol, hidrogênio, níquel.

ABSTRACT - The supports ZrO₂, CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ were synthesized by co-precipitation and the catalysts by wet impregnation, followed by calcination at 600 °C. The NiO/CeO₂-ZrO₂ catalyst exhibited the highest specific surface area (57 m² g⁻¹), basicity (224 μmol CO₂ g⁻¹), and reduction degree (94%), where, according to TPR analysis, the reduction should be carried out at 600 °C. All reactions were performed with a GHSV of 100,000 h⁻¹ and 50 mg of catalyst. Temperature tests were conducted at 400, 500, and 600 °C for 2 hours and showed that the reforming reaction is favored at 600 °C, with conversions close to 100%. Stability tests were carried out at 500 °C for 30 hours. The NiO/CeO₂-ZrO₂ catalyst presented the best performance in the initial hours, with an overall conversion of 97% and an H₂ yield of 71%. On the other hand, all three catalysts showed a drastic decrease in both conversion and yield during 30 h.

Keywords: steam reforming, ethanol, hydrogen, nickel.

Introdução

O hidrogênio tem sido apontado como uma das maiores fontes de energia do futuro, pois destaca-se o fato de ser não tóxico, não poluente e contribuir de forma decisiva para a descarbonização dos sistemas de energia (1). Com a finalidade de se obter o hidrogênio de forma sustentável, deve-se desenvolver tecnologias que utilizem matérias-primas renováveis. A utilização de compostos derivados de biomassa para a produção de hidrogênio é altamente vantajosa do ponto de vista ambiental, pois pode-se reduzir ou mesmo suprimir as emissões de CO₂, já que a biomassa consome CO₂ durante o crescimento (2). Além disso, a utilização de uma fonte renovável permite diminuir a dependência em relação aos combustíveis fósseis e gerar créditos no mercado mundial de carbono. Dentre os compostos derivados de biomassa, destaca-se o etanol. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar. Em 2023 o Brasil produziu 35,6 bilhões de litros do combustível (3).

Catalisadores suportados de Pt, Ru, Rh, Pd e Ni são os mais utilizados na reforma a vapor de compostos oxigenados (4). Catalisadores baseados em metais nobres

possuem uma menor sensibilidade à deposição de coque e maior atividade. No entanto, considerando o alto custo e a limitada disponibilidade dos metais nobres, é mais econômico do ponto de vista comercial desenvolver catalisadores baseados em metais não nobres, como o níquel, com boa atividade e resistência a deposição de coque.

Os catalisadores usados na reforma devem ter alta atividade catalítica, alta seletividade para hidrogênio e estabilidade ao longo do tempo reacional. Os catalisadores precisam ter boa atividade para quebrar as ligações C-C, O-H e C-H dos oxigenados, e baixa atividade na quebra das ligações C-O, além de catalisar a reação de deslocamento gás-água (“water-gas shift”) para converter o CO adsorvido na superfície em CO₂ (5).

Portanto, os objetivos desse trabalho são: (i) sintetizar catalisadores de Ni suportado em ZrO₂, CeO₂ e óxido misto de CeO₂-ZrO₂ por coprecipitação e impregnação úmida, (ii) caracterizar os catalisadores quanto as suas propriedades texturais, estruturais e basicidade superficial, (iii) avaliar os catalisadores na reforma a vapor de etanol, investigando o efeito da temperatura e (iv) avaliar a estabilidade dos

catalisadores ao longo do tempo reacional, em pelo menos 30 h de reação.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Foram preparados catalisadores com 20% em massa de NiO, suportados em ZrO₂, CeO₂ e CeO₂-ZrO₂ através das metodologias de impregnação úmida e coprecipitação.

Primeiramente foi feito o preparo do suporte a partir da coprecipitação. Preparou-se uma solução A contendo os nitratos de cério (Ce(NO₃)₃·6H₂O) e/ou oxinitrato de zircônio IV hidratado (ZrO(NO₃)₂·xH₂O) na proporção desejada, e uma solução B contendo o agente precipitante hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1 mol L⁻¹. A solução B foi gotejada sobre a solução A através de uma bomba peristáltica com uma taxa de 1 mL min⁻¹, sob agitação vigorosa. O pH foi monitorado ao longo da precipitação, encerrada a precipitação quando o pH atingiu um valor próximo de 9. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada até pH igual a 7 e seco a 100 °C em estufa por 24 h. Após a secagem, os suportes foram calcinados a 600 °C por 2 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mL min⁻¹.

Por fim, o níquel foi incorporado sobre os suportes de ZrO₂, CeO₂ e CeO₂-ZrO₂ pelo método de impregnação úmida. Uma solução de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (na proporção desejada) foi colocada em contato com o suporte e o excesso de água foi removido por rotaevaporação a 60 °C, sob vácuo. Após a evaporação completa da água, o sólido resultante foi seco em estufa a 100 °C por 24 h e calcinado a 600 °C por 2 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mL min⁻¹.

Caracterização dos catalisadores

A fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para a determinação da composição química elementar dos suportes e catalisadores. As medidas de FRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo Primini.

Medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e radiação de CuKα (30 kV e 15 mA). A caracterização das fases foi realizada usando o banco de dados JCPDS (ICDD). Os tamanhos médios de cristalito de Ni foram obtidos a partir dos difratogramas dos catalisadores reduzidos, utilizando a equação de Scherrer.

A dispersão da fase ativa dos catalisadores foi estimada de acordo com Anderson (6) (Equação 1):

$$D = (6V_m)/(D_{hkl}A_m) \quad (1)$$

Onde, D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito (nm), D é a dispersão do Ni, V_m é o volume atômico do Ni (0,0109 nm³), A_m é a área superficial de um átomo de Ni (0,0649 nm²).

A fisissorção de N₂ utilizou os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Hallenda (BJH), onde foram investigadas as características texturais dos materiais. Medidas de fisissorção de N₂ foram realizadas no equipamento Micromeritics da marca TriStar II modelo 3020.

Os perfis de redução dos catalisadores foram obtidos através da análise de redução à temperatura programada (TPR). A amostra foi pré-tratada até a temperatura de 150 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹ e vazão de argônio de 30 mL min⁻¹. Em seguida, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de 30 mL min⁻¹ de 2%vol H₂/Ar. O perfil de consumo de H₂ foi monitorado através de um espectrômetro de massas. O grau de redução foi determinado a partir da razão entre os consumos experimental e teórico, utilizando o teor de NiO medido por fluorescência.

A determinação de sítios básicos foi realizada por dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂). 150 mg de catalisador foram reduzidos *in situ* a 600 °C. A adsorção de CO₂ foi realizada a temperatura ambiente utilizando uma mistura de 10 % CO₂/He (30 mL min⁻¹) por 30 min, seguida de remoção do CO₂ fisissorvido com vazão de 30 mL min⁻¹ de He por 1 h. A dessorção de CO₂ foi realizada com uma taxa de 20 °C min⁻¹ até 1000 °C com uma vazão de He de 30 mL min⁻¹. O sinal de CO₂ foi registrado por um espectrômetro de massas.

Avaliação catalítica

As reações de reforma a vapor foram conduzidas em reator de quartzo, de leito fixo, a pressão atmosférica, com solução aquosa 10% v/v de etanol e massa de catalisador de 50 mg. O leito catalítico foi composto por uma mistura de catalisador e carvão de silício (SiC), na razão mássica catalisador/SiC de 1/5. A Velocidade Espacial Horária do Gás (GHSV) utilizada foi de 100000 h⁻¹.

Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos *in situ* na temperatura de 600 °C, utilizando uma mistura gasosa de N₂ e H₂ nas vazões de 60 e 30 mL min⁻¹. As reações para os testes de temperatura foram realizadas em 400, 500 e 600 °C por 2 h. Os testes de estabilidade foram realizados por 30 h a 500 °C. Os gases produzidos nas reações de reforma foram analisados por cromatografia a gás (CG) e os produtos líquidos por cromatografia líquida (HPLC).

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A Tabela 1 apresenta a composição química dos suportes e catalisadores sintetizados, onde o valor teórico de NiO para todos os catalisadores é de 20% e a proporção mássica de CeO₂ e ZrO₂ em CeO₂-ZrO₂ e NiO/CeO₂-ZrO₂ é de 75-25% e 60-20%, respectivamente. Conforme observado, as

composições de todos os materiais sintetizados estão próximas dos valores teóricos.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores e suportes sintetizados (%m/m).

Catalisador ou suporte	Composição química		
	NiO	CeO ₂	ZrO ₂
CeO ₂	0,0	100,0	0,0
CeO ₂ -ZrO ₂	0,0	76,0	24,0
ZrO ₂	0,0	0,0	100,0
NiO/CeO ₂	22,5	77,5	0,0
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂	20,7	57,8	21,5
NiO/ZrO ₂	18,6	0,0	81,4

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores. O catalisador NiO/CeO₂ apresentou picos característicos de CeO₂ e NiO (JCPDS 34-0394 e JCPDS 47-1049), conforme era esperado. O suporte CeO₂-ZrO₂ apresentou picos semelhantes ao CeO₂, mas com um deslocamento de aproximadamente 0,2°, indicando uma alteração na rede cristalina do CeO₂ devido a presença do ZrO₂. Logo, pode ser especulado que o ZrO₂ se encontra na rede cristalina do CeO₂, formando um óxido misto dos dois metais (CeZrO₂ – JCPDS 28-0271). O difratograma do NiO/CeO₂-ZrO₂ mostrou picos do suporte e de NiO. Já o NiO/ZrO₂ possui picos de ZrO₂ e NiO, onde o suporte ZrO₂ é formado por uma mistura de fase ortorrômbica (JCPDS 37-1413) e monoclinica (JCPDS 37-1484).

Os difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos são apresentados na Figura 2, onde pode ser visto os picos referentes à fase de níquel metálico (Ni) em 2θ = 44,5°, 51,8° e 76,4° (JCPDS 04-0850).

A Tabela 2 destaca o tamanho médio de cristalito e a dispersão do Ni nos catalisadores reduzidos. O tamanho de cristalito foi calculado utilizando o pico principal de Ni do difratograma (Figura 2, 2θ = 44,5°). O NiO/ZrO₂ apresentou menor cristal de níquel, comparado ao NiO/CeO₂. Por outro lado, o NiO/CeO₂-ZrO₂ possui o maior cristalito, que consequentemente gerou a menor dispersão de níquel. A maior dispersão de níquel em NiO/ZrO₂ sugere uma maior interação da fase ativa com o suporte, apesar da menor área específica (Tabela 3). Varkolu *et al.* (7) relataram tamanho de cristalito de Ni de 33,1 nm para NiO/ZrO₂-SiO₂. Já Wang *et al.* (8) prepararam catalisador de NiO/CeO₂-ZrO₂ com cristalito de Ni com 67,9 nm.

Tabela 2. Tamanho de cristalito e dispersão de Ni.

Catalisador	D ₁₁₁ (nm)	D (%)
NiO/CeO ₂	54,2±5,6	1,86
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂	67,7±5,7	1,49
NiO/ZrO ₂	35,1±2,8	2,87

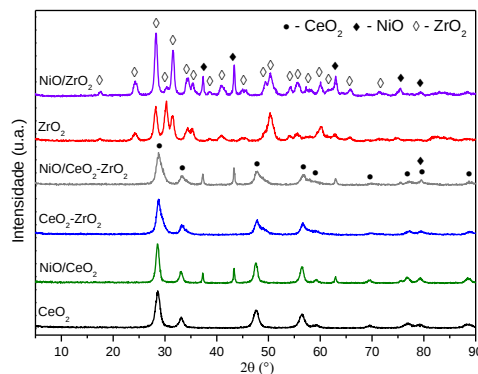


Figura 1. Difratogramas de raios X dos suportes e catalisadores.

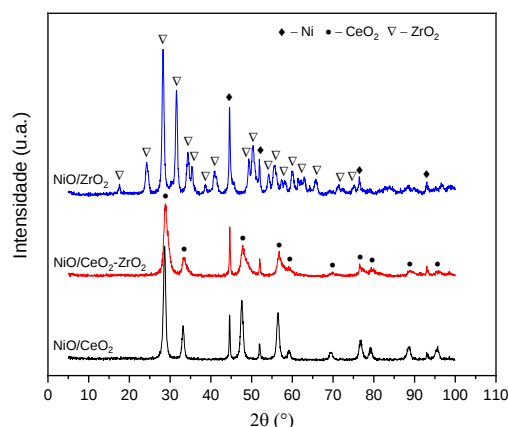


Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos.

A Tabela 3 apresenta as propriedades texturais dos suportes e catalisadores sintetizados. Dentre os suportes, o CeO₂ apresenta a maior área específica e o ZrO₂ a menor. Após a impregnação dos suportes com NiO, a área específica reduziu, o que já era esperado. Avaliando os catalisadores, o NiO/CeO₂-ZrO₂ tem a maior área BET e o NiO/ZrO₂ a menor.

Tabela 3. Análise textural dos suportes e catalisadores sintetizados.

Amostra	BET (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (Å)
CeO ₂	94	0,202	83,5
NiO/CeO ₂	50	0,120	95,6
CeO ₂ -ZrO ₂	86	0,137	58,8
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂	57	0,102	66,5
ZrO ₂	62	0,132	77,1
NiO/ZrO ₂	36	0,119	130,4

As áreas específicas dos catalisadores sintetizados são maiores do que alguns trabalhos da literatura, por exemplo, (i) Pérez-Hernández *et al.* (9): CeO₂, NiO/CeO₂, CeO₂-ZrO₂, NiO/CeO₂-ZrO₂, ZrO₂ e NiO/ZrO₂ - 53, 47, 67, 55, 4 e 3 m² g⁻¹ (calcinação 600 °C) e (ii) Wang *et al.* (8): CeO₂-ZrO₂ e NiO/CeO₂-ZrO₂ - 36 e 24 m² g⁻¹ (calcinação 600 °C).

As referências destacadas relataram a síntese dos catalisadores utilizando hidróxido de amônio, uma base mais fraca do que a utilizada nesse estudo (NaOH). Uma síntese teste de CeO_2 e NiO/CeO_2 foi realizada utilizando NH_4OH como agente precipitante. Foi observado que o suporte e o catalisador produzidos apresentaram uma área específica menor (53 e $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Logo, a força da base influencia significativamente as propriedades texturais dos materiais.

A Figura 3 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos suportes e dos catalisadores. O suporte de CeO_2 é redutível, podendo acontecer a redução parcial do Ce^{4+} para Ce^{3+} (10), sendo que foram observados picos em temperaturas de 442 , 567 e 924 °C. Para o suporte de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ o segundo pico foi deslocado para 600 °C. O suporte de ZrO_2 não é redutível, não apresentando picos de redução. Os três catalisadores apresentaram redução de Ni^{2+} para Ni^0 até 600 °C, onde picos em temperaturas menores (≤ 300 °C) representam partículas de óxido de níquel com baixa interação com o suporte (NiO livre). Por outro lado, picos com temperaturas maiores (380 - 546 °C) estão associados a partículas de NiO com forte interação com o suporte. Os picos largos para os catalisadores contendo óxido de zircônio sugerem uma ampla distribuição de tamanho de partícula de NiO (10). Dessa forma, a redução do catalisador pode ser realizada na temperatura de 600 °C, garantindo que a maior parte das partículas de níquel serão reduzidas à níquel metálico.

Na Tabela 4 são mostrados os graus de redução do NiO para os três catalisadores, onde esses valores foram calculados a partir da área abaixo das curvas de TPR até 600 °C. O pico de redução a 924 °C é exclusivo para a redução do cério, logo, ele não foi considerado nos cálculos do grau de redução de níquel. É possível verificar que os catalisadores $\text{NiO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e NiO/ZrO_2 apresentaram grau de redução semelhante e maior que o do NiO/CeO_2 . Logo, é possível especular que o NiO presente no catalisador suportado em CeO_2 interage mais fortemente com o suporte (10). A dopagem do CeO_2 com ZrO_2 altera a interação entre as partículas de NiO e o suporte, melhorando a redutibilidade dos catalisadores.

Tabela 4. Grau de redução do níquel.

Catalisador	NiO/CeO ₂	NiO/CeO ₂ -ZrO ₂	NiO/ZrO ₂
Grau de Redução (%)	76	94	89

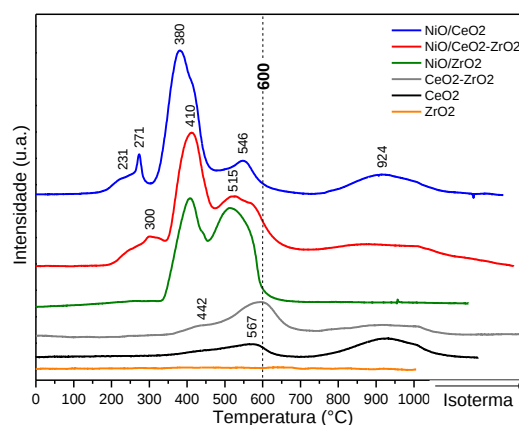


Figura 3. Perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos suportes e catalisadores.

Os perfis de desorção de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2) estão apresentados na Figura 4. O catalisador NiO/CeO_2 apresenta picos mais intensos em baixas temperaturas (≤ 159 °C), com duas bandas largas em temperaturas elevadas (≥ 640 °C). Por outro lado, o catalisador NiO/ZrO_2 possui uma distribuição de picos concentrada em temperaturas menores do que 400 °C, com o pico mais intenso em 72 °C. Já o $\text{NiO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ possui um perfil semelhante ao NiO/ZrO_2 até 400 °C e ao NiO/CeO_2 a partir de 640 °C.

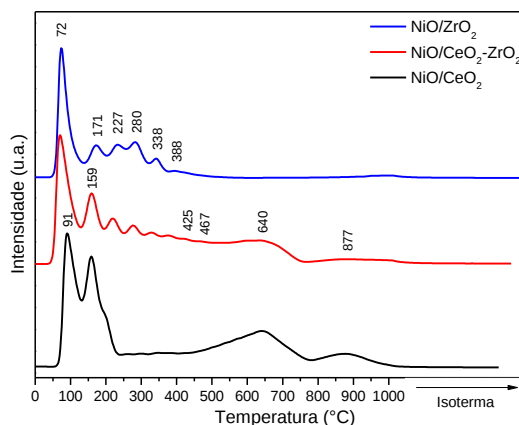


Figura 4. Perfis de desorção a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) dos catalisadores.

A força dos sítios básicos é classificada de acordo com a temperatura de desorção dos picos: (i) < 200 °C, fracos, (ii) 200 - 400 °C, moderados e (iii) > 400 °C, fortes; eles estão associados com OH^- de superfície, par metal-oxigênio e espécies de oxigênio de superfície de baixa coordenação, respectivamente (11). Conforme observado na Tabela 5, o catalisador NiO/ZrO_2 possui uma basicidade muito menor do que aqueles contendo CeO_2 .

Tabela 5. Quantidade e distribuição de sítios básicos dos catalisadores.

Catalisador	Sítios básicos totais ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)	Distribuição de sítios básicos (fraco:médio:forte) (%)
NiO/CeO ₂	196,6	49,7:10,5:39,8
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂	223,6	38,7:28,5:32,8
NiO/ZrO ₂	81,6	57,3:42,7:0,0

Avaliação catalítica

A Tabela 6 destaca a conversão global, a gás e o rendimento em H₂ variando a temperatura reacional, onde a reação foi processada por 2 horas. De um forma geral, tanto a conversão quanto o rendimento aumentam com o aumento da temperatura, pois a reação de reforma a vapor tende a ser favorecida em temperaturas maiores. Em 400 °C foi obtida baixas conversões e baixo rendimento em H₂, o que provavelmente, foi provocado pela maior formação de coque e subprodutos líquidos (acetona e acetaldeído), uma vez que a diferença entre a conversão global e a gás é maior. Por outro lado, em 600 °C a conversão foi máxima, com a formação de coque sendo minimizada já que as conversões (C e CG) são semelhantes. Conforme a análise de cromatografia do líquido produzido, apenas em 400 °C foi detectada a presença de acetona e acetaldeído com rendimento de 0,6% e 5,8%, respectivamente. Analisando os resultados em 500 °C, o NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou os maiores valores de conversão e rendimento em H₂.

Tabela 6. Comparativo da conversão global, a gás e rendimento em H₂ entre os catalisadores.

Catalisador	T (°C)	C (%)	CG (%)	R (%)
NiO/CeO ₂	400	53	31	22
	500	83	73	67
	600	99	93	87
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂	400	29	19	15
	500	97	84	71
	600	96	95	86
NiO/ZrO ₂	400	66	41	21
	500	91	75	64
	600	98	91	85

C – conversão global, CG – conversão a gás e R – rendimento em H₂

A Figura 5 exibe os resultados de conversão global para o teste de estabilidade, onde a reação foi realizada por 30 horas a 500 °C. Essa temperatura foi escolhida para permitir uma melhor diferenciação entre os catalisadores, já que a 600 °C a conversão global foi de praticamente 100% para todos os catalisadores. Nas sete primeiras horas a conversão foi ordenada como: NiO/CeO₂ < NiO/ZrO₂ < NiO/CeO₂-ZrO₂. O NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou maior conversão global nas primeiras horas de reação, o que pode ser relacionado ao

seu maior grau de redução. Por outro lado, nas 8 horas finais a tendência inicial não foi verificada. Após 23 horas de reação, os três catalisadores apresentaram redução drástica na conversão: (i) NiO/CeO₂ – 53,4%, (ii) NiO/CeO₂-ZrO₂ – 47,4% e (iii) NiO/ZrO₂ – 53,8%. A redução da conversão deve estar associada à formação de coque sobre os catalisadores, o que será confirmado posteriormente por análise termogravimétrica dos catalisadores usados.

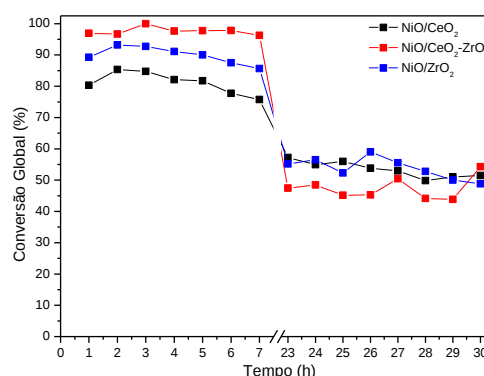


Figura 5. Conversão global para o teste de estabilidade.

As Figuras 6 e 7 mostram a variação da conversão a gás e o rendimento em H₂ para o teste de estabilidade, onde o perfil de ambos se assemelham com o da conversão global, em que o NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou o melhor desempenho nas primeiras horas. Nas primeiras horas de reação, a conversão a gás e o rendimento do NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou valor médio de 83,2% e 70,8%, respectivamente. Já as últimas horas da reação exibiram 35,3% de conversão a gás e 32,1% de rendimento.

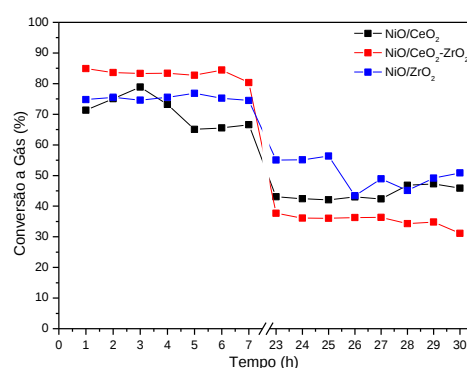


Figura 6. Conversão a gás para o teste de estabilidade.

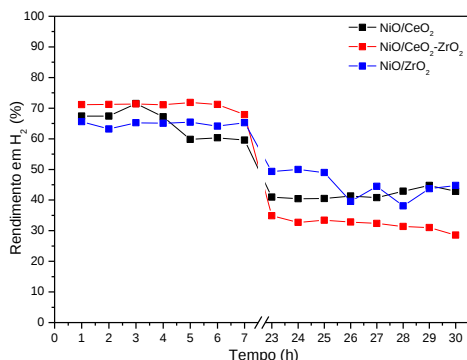


Figura 7. Rendimento em H₂ para o teste de estabilidade.

A Figura 8 destaca a seletividade para o teste de estabilidade. NiO/CeO₂, NiO/CeO₂-ZrO₂ e NiO/ZrO₂ foram mais seletivos à CO₂, indicando que a reação de reforma a vapor (Equação 2) foi predominante durante as 30 horas de reação.

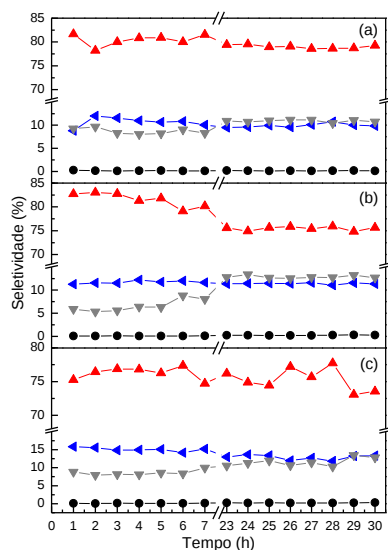


Figura 8. Seletividade dos produtos contendo carbono para os catalisadores: (a) NiO/CeO₂, (b) NiO/CeO₂-ZrO₂ e (c) NiO/ZrO₂. ▲ – CO₂, ◀ – CH₄, ▼ – CO e ● – C₂H₄.

A partir da 23^o hora de reação, os três catalisadores proporcionaram um aumento da seletividade de CO e ligeira redução para CO₂, onde essa variação foi mais evidente para NiO/CeO₂-ZrO₂. A seletividade do CH₄ se manteve constante durante toda a reação. Portanto, o aumento da seletividade de CO nas horas finais se deveu a um ligeiro favorecimento da reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3) ao invés da decomposição do etanol (Equação 4). Além disso, a seletividade do eteno (C₂H₄) foi desprezível (~0,2%), indicando que a desidratação do etanol (Equação 5) não foi favorecida.



Conclusões

O catalisador NiO/CeO₂-ZrO₂ apresentou maior conversão global e rendimento em H₂ nas primeiras horas de reação a 500 °C, o que pode ser relacionado ao seu maior grau de redução. Os testes reacionais indicaram que o aprofundamento na investigação da reforma a vapor de etanol, com os catalisadores em questão, é relevante, pois foram obtidos valores de conversão, rendimento e seletividade promissores. Entretanto, os testes de estabilidade mostraram que os catalisadores apresentaram grande desativação, indicando que estudos que permitam a melhora de performance devem ser realizados como, por exemplo, a adição de promotores básicos ao suporte (La ou Mg).

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec) pelas análises de fisissorção de N₂.

Referências

1. M. M. V. M. Souza, *Hidrogênio e Células a Combustível*, Synergia, Rio de Janeiro, 2018.
2. R. Trane; S. Dahl; M. S. Skjøth-Rasmussen; A. D. Jensen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 6447-6472.
3. F. Vidal, Produção e mercado de etanol, Caderno Setorial ETENE, 121, 1-10, 2020.
4. R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, 56, 171-186.
5. G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science*, **2003**, 300, 2075-2077.
6. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975.
7. M. Varkolu, A. Kunamalla, S. A. K. Jinnala, P. Kumar, S. K. Maity, D. Shee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46, 7320-7335.
8. M. Wang, S. Y. Kim, A. Jamsaz, N. Pham-Ngoc, Y. Men, D. H. Jeong, E. W. Shin, *Catal. Today.*, **2024**, 425, 114341.
9. R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios, M. Vega-Hernández, V. Rodríguez-Lugo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 6601-6608.
10. P. Biswas, D. Kunzru, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 969-980.
11. H. Sun, H. Wang, X. Liu, Z. Zhang, S. Zhang, X. Wang, Y. Liu, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, 1-9.